#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平11-292745

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

FΙ

A61K 7/13

審査請求 有 請求項の数5 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-59945

(22)出願日

平成11年(1999) 3月8日

(31)優先権主張番号 9802775

(32)優先日

1998年3月6日

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 595100370

ロレアル

L'OREAL

フランス国, 75008 パリ ル ロワイヤ

ル, 14

(72)発明者 フローレンス ローレント

フランス国, アスニエレス, リュ デュ

コロンペス 24ビス

(72)発明者 ローランド デ ラ メトリー

フランス国, ル ヴェシネット, ポウルヴ

ァード ダングレテール 6

(74)代理人 弁理士 志賀 富士弥 (外2名)

(54) 【発明の名称】 カチオン性両親媒性ポリマーを含有する酸化染色プロセス及び該プロセスに用いられる組成物(57)【要約】

【課題】 ケラチンファイバを染色するためカチオン性 両親媒性ポリマーを含有する酸化染色プロセス及び該プロセスに用いられる組成物を提供する。

【解決手段】 特に頭髪といったヒトのケラチンファイバを染色するための方法であって、染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と、1種類以上のカップラとを含有する酸化染料組成物 (A)を上記ファイバに塗布し、酸化剤を含有する酸化性組成物 (B)を用いて発色させ、上記組成物 (A)及び (B)の少なくとも一方は、4級化セルロース及び4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類の両親媒性ポリマーを含有しており、上記組成物 (A)及び

(B) は、使用直前に互いに混合されるか、又は上記ケ ラチンファイバに互いに前後して塗布されることを特徴 とするプロセスを提供する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 特に頭髪といったヒトのケラチンファイ バを染色するための方法であって、該方法は、

染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と、随意に1種類以上のカップラとを含有する酸化染料組成物(A)を前記ファイバに塗布し、

アルカリ性又は中性又は酸性媒質中で酸化剤を含有する酸化性組成物(B)を用いて発色させ、

前記組成物(A)及び(B)の少なくとも一方は、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類のカチオン性両親媒性ポリ

マーを含有しており、前記組成物(A)及び(B)は、 使用直前に互いに混合されるか、又は前記ケラチンファ イバに互いに前後して塗布されることを特徴とするプロ セス。

【請求項2】 特に頭髮といったヒトのケラチンファイ バを染色するための組成物(A)であって、該組成物 (A)は、

染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と、随意に1種類以上のカップラと、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類のカチオン両親媒性ポリマーとを含有することを特徴とする酸化染料組成物(A)。

【請求項3】 特に頭髪といったヒトのケラチンファイ バを染色するための組成物(B)であって、該組成物 (B)は、

少なくとも酸化剤と、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類のカチオン両親媒性ポリマーとを含有することを特徴とする酸化組成物(B)。

【請求項4】 前記カチオン性両親媒性ポリマーは、C 12又はC18のアルキル基で変性された第4級化ヒドロキ シエチルセルロースであることを特徴とする請求項2又は3に記載の組成物。

【請求項5】 前記カチオン性両親媒性ポリマーは、前記酸化染料組成物(A)又は前記酸化組成物(B)の重量に対して0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%で用いられることを特徴とする請求項2~4に記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ケラチンファイバの酸化染色プロセスに関し、より詳細には染色に好適な媒質中に少なくとも1つの酸化性染料前駆体と随意に1つ以上のカップラーと、少なくとも1つの酸化剤と、少なくとも1つのカチオン性両親媒性ポリマーとを含む組成物による頭髪といったヒトのケラチンファイバの染色に関する。

#### [0002]

【従来の技術】ケラチンファイバを染色すること、より 具体的には頭髪を酸化染料前駆体により染色することが 実際上知られており、これらは、通常「酸化性塩基」、 特にオルトー又はパラーフェニレンジアミン、オルトー 又はパラーアミノフェノール及びヘテロ環状塩基として 参照される。

【0003】酸化染料前駆体は、初期には無色又は薄く色のついた化合物であり、これらの化合物は、酸化剤の存在下で頭髪の染色力を増加する。着色化合物の形成は、「酸化性塩基」と前駆体の縮合又は「酸化性塩基」と着色助剤化合物、すなわちカップラとの縮合のいずれからでも形成することができ、これらは、概ね酸化染色に用いられる染料組成物に含有されている。これらの化合物としては、より具体的には、メターフェニレンジアミン、メターアミノフェノール、メタージフェノール、及びある種のヘテロ環化合物を挙げることができる。

【0004】用いられる種々の分子は、一方では「酸化性塩基」から、他方では「カップラ」から構成され、広い範囲の色が得られている。

【0005】頭髮に対して着色製造物を塗布する間には、この製造物を塗布領域上に保持することが必要とされ、また顔や染色したい領域の外へと流れ出してしまわないようにすることが必要である。このために、架橋ポリ(アクリル酸)、ヒドロキシエチルセルロース、ワックス又は好適に選択できる場合にはノニオン性界面活性剤といった従来の増粘剤が用いられて粘度上昇効果を、又はゲル形成効果を水性媒質に与えるようにされている。

【0006】しかしながら、本発明者等は、従来のタイプの増粘剤、界面活性剤及び溶媒は、概ねファイバ上での染料の乗りを悪くさせてしまい、これが光沢のある色合いを低下させることにつながっていることを見出した。均等な着色性を得るために、その後大量の染料とこ

れらの染料をより多く溶解させるための溶媒及び/又は 界面活性剤が必要とされる。

【0007】本発明者等は、また酸化染料前駆体及び随 意にカップラを含有し、従来の増粘剤を用いて増粘され た組成物は、酸化剤を含有する組成物と混合されるとそ のゲル特性がある程度失われてしまうことを見出した。 【0008】この分野において行われたさらなる検討の 後、本発明者等は、特定のカチオン性添加ポリマーを増 粘剤として、(i)酸化染料前駆体と、随意にカップラ 類とを含有する組成物(組成物A)、(ii)又は酸化 組成物 (組成物B) 、 (i i i) 又は同時に上述の2つ の組成物(A及びB)に特定量導入することにより、酸 化剤と混合後にも酸化染料組成物が流れず、この結果塗 布する点に局在化させることができることを見出した。 これらの組成物は、従来の増粘剤系を含有する同等の組 成物よりもさらにより着色性の良い(より光沢のある) 色合い、はっきりした色合いを提供することができる。 【0009】得られる着色は、さらに良好な耐汗性を備

えている。 【0010】本発明の目的のため、着色性(光沢度)は、コミッションインターナショナーレドラエクレージュ(Commission Internationale de l'Eclairage) (C. I. E) [インターナショナルコミッションオンイルミネーション: International Commission on Illumination] L\*, a\*、b\*色度表記システムによって規定される。この値は、 $a^2+b^2$ (+aは、赤であり、ーa緑であり、+bは、黄色であり、一bは、青である)の平方根に等しい。この色合いは、C\*の値が大きくなるにつれ明度が比例して増加するようになっている。この表記システムにおいては、L\*は、色強度を規定する。この色合いは、L\*が小さくなるにつれて比例して強度が強くなる。

【0011】本発明の手段によればまた、界面活性剤の使用を有効に低減又は減少することを可能とする。

【0012】本発明はまた、従来知られていた技術に比較して染料組成物中における着色剤量の量を低減させることを可能とする。

【0013】本発明によれば、用語「添加ポリマー」とは、水性媒体中において互いに又は多の分子と可逆的に結合することが可能な水溶性ポリマーを言う。これらのポリマーの化学構造はまた、「両親媒性ポリマー」として知られており、水溶性を与える親水性部位と、水性媒体中で互いに会合し又は他の分子の疎水性部分と会合する疎水性部位とによって特徴づけられる。

#### [0014]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、したがってケラチンファイバ、特にヒトのケラチンファイバを染色するプロセスを提供するものであり、このプロセスは、染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と随意に1種以上のカップラとを含有する酸化染

料組成物(A)をファイバに塗布し、アルカリ性、中性、又は酸性媒体中で酸化剤を含有する酸化組成物

(B)を用いて色を発色させ、少なくとも組成物(A)及び組成物(B)の一方がまた、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化したヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1つのカチオン性両親媒ポリマーを含有する。組成物(A)及び(B)は、使用直前に互いに混合されるか、又はケラチンファイバに前後して塗布される。

【0015】本発明の目的はまた、ケラチンファイバ、特にヒトのケラチンファイバのための酸化染色組成物を提供するものであり、この組成物は、染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と、適切であれば1種以上のカップラと、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらが混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1つのカチオン性両親媒ポリマーを含有する。

【0016】本発明の第3の目的は、酸化染料組成物の 発色を改善するために用いられる酸化組成物を提供する ことを目的とし、この組成物は、少なくとも1種の酸化 剤と上述した少なくとも1種のカチオン性両親媒性ポリ マーを含有する。

【0017】本発明の別の目的は、ケラチンファイバを 染色するために用いられる使用が容易な組成物を提供す ることを目的としており、この組成物は、少なくとも1 種の酸化染料前駆体と、随意に1種以上のカップラと、 上述した少なくとも1種以上のカチオン性両親媒性ポリ マーと、少なくとも1種の酸化剤とを含有する。

【0018】本発明の目的はまた、少なくとも2つの区画を有し、該区画の一方は染色に好適な媒質中に少なくとも1種の酸化染料前駆体と随意に含まれる1種以上のカップラとを含有する第1の区画と、少なくとも1種の酸化剤を含有する第2の区画とを有していて、少なくとも組成物(A)及び組成物(B)は、上述した少なくとも1種のカチオン性両親媒性ポリマーの有効量を含有する多区画染色デバイス、すなわち染色キットを提供することを目的とする。

#### [0019]

【課題を解決するための手段】本発明の上述の目的は、 本発明の第1の構成を提供することによって解決され

る。すなわち、本発明の第1の構成では、特に頭髮とい ったヒトのケラチンファイバを染色するための方法であ って、該方法は、染色に好適な媒質中に少なくとも1種 の酸化染料前駆体と、随意に1種類以上のカップラとを 含有する酸化染料組成物(A)を上記ファイバに塗布 し、アルカリ性又は中性又は酸性媒質中で酸化剤を含有 する酸化性組成物(B)を用いて発色させ、上記組成物 (A) 及び(B) の少なくとも一方は、少なくとも炭素 数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルア リール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1 種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、 及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアル キル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混 合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された 4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少な くとも1種類のカチオン性両親媒性ポリマーを含有して おり、上記組成物 (A) 及び (B) は、使用直前に互い に混合されるか、又は上記ケラチンファイバに互いに前 後して塗布されることを特徴とするプロセスが提供され

【0020】また、本発明の第2の構成では、特に頭髪といったヒトのケラチンファイバを染色するための組成物(A)であって、該組成物(A)は、染色に好適な媒質中に少なくとも酸化染料前駆体と、随意に1種類以上のカップラと、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類のカチオン性両親媒性ポリマーとを含有することを特徴とする酸化染料組成物(A)が提供される。

【0021】さらに、本発明の第3の構成では、特に頭髪といったヒトのケラチンファイバを染色するための組成物(B)であって、該組成物(B)は、少なくとも酸化剤と、少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族質を含む基で変性された4級化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族質を含む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースから選択される少なくとも1種類のカチオン性両親媒性ポリマーとを含有することを特徴とする酸化組成物(B)が提供される。

【0022】本発明の上記の構成では、4級化セルロース又は4級化ヒドロキシエチルセルロースに含まれるアルキル基は、炭素数が8~30のアルキル基とされてい

ても良い。

【0023】本発明の上記の構成では、上記カチオン性 両親媒性ポリマーは、 $C_{12}$ 又は $C_{18}$ のアルキル基で変性 された第4級化ヒドロキシエチルセルロースであること が好ましい。

【0024】また、本発明の上記の構成では、酸化染料前駆体は、オルトー又はパラーフェニレンジアミン、ビス(フェニル)アルキレンジアミン、オルトー又はパラーアミノフェノール、ヘテロ環状の塩基、及びこれらの化合物の酸との付加塩とされていることが好ましい。

【0025】さらに、本発明の上記の構成では、上述の酸化染料前駆体は、上記組成物中に0.0005~12 重量%の割合で添加されていることが好ましい。

【0026】また、本発明の上記の構成では、カップラは、メターフェニレンジアミン、メターアミノフェノール、メタージフェノール、ヘテロ環状カップラ及びこれらの酸との付加塩とされていることが好ましい。

【0027】また、本発明の上記の構成では、上記のカップラは、組成物の全重量の0.0001~10重量%の割合で添加されていることが好ましい。

【0028】さらに、本発明の上記の構成では、付加塩は、酸と上記酸化染料又はカップラとの塩酸塩、HBr塩、硫酸塩、酒石酸塩、乳酸塩、酢酸塩とされていることが好ましい。

【0029】また、本発明の第2の構成では、さらに直接染料を含有していることが好ましい。

【0030】さらに、本発明の第2の構成では、少なく ともカチオン性又は両性置換ポリマーを含有していても 良い。

【0031】また、本発明の上記の構成では、上述の置換ポリマーは、下記繰り返し構造単位(IV)を含むポリ(4級化アンモニウム)ポリマーを含有していることが好ましい。

[0032]

【化1】

【0033】また、本発明の上記構成では、上述の置換ポリマーは、下記繰り返し構造単位(V)を含むポリ(4級化アンモニウム)ポリマーを含有していることが好ましい。

[0034]

【化2】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & C_2H_5 \\
 & | & | \\
 & | & | \\
N^+ - (CH_2)_3 - N^+ - (CH_2)_3 \\
 & | Br & | Br \\
 & CH_3 & C_2H_5
\end{array}$$
(V)

【0035】さらに、本発明の上記構成においては、酸化防止剤が上記組成物の全重量に対して0.05~3重量%の範囲の量で添加されていることが好ましい。

【0036】また、本発明の上記構成では、沈殿防止 剤、特にシリコーンといったへアコンディショナー、防 腐剤、真珠光沢剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性 界面活性剤、両性界面活性剤、及びそれらの混合物を含 有していても良い。

【0037】さらに、本発明の上述の構成では、使用される混合物には、酸化剤が添加されていても良い。

【0038】また、本発明の上記構成では、pHが4~11とされていることが好ましい。

【0039】さらに、本発明の上記の構成では、酸化剤が、過酸化水素、尿素パーオキサイド、アルカリ金属プロメート、フェリシアナイド及びパーアシッドの塩とされていることが好ましい。

【0040】また、本発明の上記構成では、力価が2. 5~40ボリュームの添加量の過酸化水素水溶液とされていることが好ましい。

【0041】 さらに、本発明の上述の構成では、酸化染料組成物(A)又は酸化組成物(B)に対してカチオン性両親媒性ポリマーが $0.05\sim10$ 重量%、好ましくは、 $0.1\sim5$ 重量%で添加されていることが好ましい。

【0042】本発明においてはまた、特に頭髪といった ヒトのケラチンファイバを染色するための多区画デバイ スすなわちキットであって、該デバイスは、染色に好適 な媒質中に少なくとも酸化染料前駆体と、随意に1種類 以上のカップラとを含有する酸化染料組成物(A)を含 有する第1の区画と、アルカリ性又は中性又は酸性媒質 中で酸化剤を含有する酸化性組成物(B)とを収容する 第2の区画とを備え、上記組成物(A)及び(B)は、 少なくとも炭素数が8のアルキル基、アリールアルキル 基、アルキルアリール基、又はそれらの混合物が混合し た少なくとも1種の脂肪族鎖を含む基で変性された4級 化セルロース、及び少なくとも炭素数が8のアルキル 基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はそ れらの混合物が混合した少なくとも1種の脂肪族鎖を含 む基で変性された4級化ヒドロキシエチルセルロースか ら選択される少なくとも1種類のカチオン性両親媒性ポ リマーを含有する、

#### [0043]

【発明の実施の形態】上述の4級化セルロース又は4級化ヒドロキシエチルセルロースに含有されるアルキル基

は、炭素数が8~30とされていることが好ましい。ア リールラジカルとしては、フェニル基、ベンジル基、ナ フチル基、アントリル基を挙げることができる。

【0044】4級化されたアルキルヒドロキシエチルセルロースとしては例えば、 $C_8\sim_{30}$ の脂肪族鎖を含有していることが好ましく、これらは、アメルコール(Amerchol)社から販売されている製造物であるクワトリソフト(Quatrisoft) LM200、クワトリソフトLM-X-529-18-A、クワトリソフトLM-X-529-18B( $C_{12}$ のアルキル基)、及びクワトリソフトLM-X-529-8( $C_{18}$ のアルキル基)、クロダ(Croda)社から販売されている製造物のクロダセル(Crodacel)QM、クロダセルQL( $C_{12}$ のアルキル基)及びクロダセルQS( $C_{18}$ のアルキル基)を挙げることができる。

【0045】本発明の組成物に用いられるカチオン性両 親媒性ポリマーは、酸化染料組成物(A)、又は酸化組 成物(B)の重量に対して0.05重量%~10重量 %、特に0.1重量%~5重量%で添加されることが好 ましい。

【0046】本発明において用いられる酸化染料前駆体は、酸化染色に従来知られているものを挙げることができる。具体的には、下記式(I)のパラフェニレンジアミン及びこれらの酸との付加塩、

【0047】 【化3】

$$R_4$$
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 
 $R_3$ 
 $R_4$ 

【0048】(上式中、 $R_1$ は、水素原子、又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、 $C_2\sim_4$ のポリヒドロキシアルキル基、又は4'-アミノーフェニル基であり、 $R_2$ は、水素原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、 $C_2\sim_4$ のポリヒドロキシアルキル基であり、 $R_3$ は、水素原子、塩素( $C_1$ )原子といったハロゲン原子、又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、硫酸基(sulpho)、カルボキシル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、又は $C_1\sim_4$ のヒドロキシアルキル基、又は $C_1\sim_4$ のとドロキシアルコキシ基であり、 $R_4$ は、水素原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基である。)が好ましい。

【0049】上式(1)のパラフェニレンジアミンの中でも特に、パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン(para-toluylenediamine)、2ークロローパラフェニレンジアミン、2、3ージメチルーパラーフェニレンジアミン、2、6ージエチルーパラーフェニレンジアミン、2、5ージメチルーパラーフェニレンジアミン、N、Nージメチルーパラーフェニレンジアミン、N、Nージメチルーパラーフェニレンジアミン、N、Nージエ

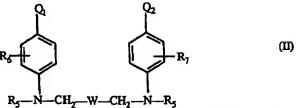
チルーパラーフェニレンジアミン、N, N-ジプロピル ーパラーフェニレンジアミン、4-アミノーN, N-ジ エチルー3-メチルアニリン、N, N-ビス (β-ヒド ロキシーエチル)ーパラーフェニレンジアミン、4ーア ミノーN、Nービス (β-ヒドロキシーエチル) -3-メチルアニリン、4-アミノ-3-クロロ-N, N-ビ ス (β-ヒドロキシエチル) アニリン、2-β-ヒドロ キシエチルーパラーフェニレンジアミン、2-フロロー パラーフェニレンジアミン、2-イソプロピルーパラー フェニレン、2-イソプロピルーパラーフェニレンジア ミン、N- (β-ヒドロキシプロピル) -パラーフェニ レンジアミン、2-ヒドロキシメチルーパラーフェニレ ンジアミン、N. N-ジメチル-3-メチルーパラーフ ェニレンジアミン、N-エチル-N-(β-ヒドロキシ エチル) -パラーフェニレンジアミン、N-(β, γ-ジヒドロキシープロピル) ーパラーフェニレンジアミ ン、N-(4'-アミノフェニル)-パラーフェニレン ジアミン、N-フェニルーパラーフェニレンジアミン、 2-8-ヒドロキシエチルオキシーパラーフェニレンジ アミン、及びこれらの酸との付加塩を挙げることができる.

【0050】これらの式(1)のパラーフェニレンジアミンのうちでも特に、パラーフェニレンジアミン、パラートルイレンジアミン、2ー $\beta$ ーヒドロキシエチルーパラーフェニレンジアミン、2- $\beta$ ーヒドロキシエチルオキシーパラーフェニレンジアミン、2,  $\beta$ ージメチルーパラーフェニレンジアミン、2,  $\beta$ ージエチルーパラーフェニレンジアミン、2,  $\beta$ ージエチルーパラーフェニレンジアミン、2,  $\beta$ ービドロキシエチル)ーパラーフェニレンジアミン、2,  $\beta$ ーヒドロキシエチル)ーパラーフェニレンジアミン、及びこれらと酸の間の付加塩が特に好適である。

【0051】さらに、下記式(II)のビス(フェニル)アルキレンジアミン化合物、

[0052]

【化4】



【0053】(式(II)中、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は、同一でも異なっていても良く、水酸基、又は $NHR_8$ 基であって、 $R_8$ は、水素原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基を示し $R_5$ は、水素原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、 $C_2\sim_4$ のポリヒドロキシアルキル基又は $C_1\sim_4$ のアミノ基が置換されていても良いアミノ

アルキル基、 $R_6$ 及び $R_7$ は、同一でも異なっていても良く、水素原子又はハロゲン原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基であり、Wは、下記官能基

[0054]

【化5】

## $-(CH_2)_n^-$ ; $-(CH_2)_m^-O-(CH_2)_m$ ; $-(CH_2)_m^-CHOH-(CH_2)_m^ -(CH_2)_m^-N(CH_3)-(CH_2)_m^-$ ;

【0055】から形成される基から選択される官能基であり、nは、 $0\sim8$ の整数であり、mは、 $0\sim4$ の整数である)及びこれらの酸との付加塩が好ましい。

【0056】上式(II)のビス(フェニル)アルキレンジアミンのうちでも、特にN, N'ービス( $\beta$ ーヒドロキシエチル)-N, N'ービス((4-アミノフェニル)-1, (3-ジアミノ-2-プロパノール、N, N'ービス((4-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'ービス((4-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'ービス ((4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービス((4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービス((4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービス((4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービス((4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、チル)-N, N'ービス((4-アミノフェニル)テトラ

メチレンジアミン、N, N'ービス(4ーメチルーアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービスー( $\beta$ ーヒドロキシーエチル)-N, N'ービス(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'ービス(x-ア・ノフェニル)-N, N'ービス(x-ア・ノー・N, N'

【0057】さらに、上式(II)のビス(フェニル) アルキレンジアミンの中でもとりわけ N, N' - ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル)- N, N' - ビス(4' - アミノフェニル)-1, 3 - ジアミノ-2 - プロパノール 又はこれと酸との付加塩が好ましい。

【0058】また、下記式 (III) に対応するパラー アミノフェノール、

[0059]

【化6】

【0060】(上式中、 $R_9$ は、水素原子又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、( $C_1\sim_4$ )アルコキシ( $C_1\sim_4$ )アルキル基、又は $C_1\sim_4$ )アルキル基、又はヒドロキシ( $C_1\sim_4$ )アルキルアミノ( $C_1\sim_4$ )アルキル基、 $R_{10}$ は、水素原子、又はフッ素原子(F)、又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のモノヒドロキシアルキル基、 $C_2\sim_4$ のポリヒドロキシアルキル基、 $C_2\sim_4$ のポリヒドロキシアルキル基、 $C_1\sim_4$ )アルキル基、又は( $C_1\sim_4$ )アルコキシ( $C_1\sim_4$ )アルキル基、及びそれらの酸との付加塩、ただし、少なくとも $R_9$ 又は $R_{10}$ 基のうちの少なくとも $R_9$ 又は $R_{10}$ 基の

【0061】上述の式(III)のパラーアミノフェノールのうちでも、特に、パラーアミノフェノール、4ーアミノー3ーメチルフェノール、4ーアミノー3ーとドロキシメチルフェノール、4ーアミノー2ードロキシメチルフェノール、4ーアミノー2ードロキシメチルフェノール、4ーアミノー2ードロキシメチルフェノール、4ーアミノー2ーアミノメチルフェノール、4ーアミノー2ーアミノメチルフェノール、4ーアミノー2ーでキシエチルアミノメチル)フェノール、及びこれらと酸の付加塩を挙げることができる。

【0062】さらに、本発明において酸化塩基として用いられるオルトーアミノフェノールは、2ーアミノフェノール、2ーアミノー1ーヒドロキシー5ーメチルベンゼン、2ーアミノー1ーヒドロキシー6ーメチルーベンゼン、5ーアセトアミドー2ーアミノフェノール、及びこれらと酸との付加塩を挙げることができる。

【0063】また、本発明において酸化塩基として用いられるヘテロ環塩基としては、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、及びこれらの誘導体と酸との付加塩を挙げることができる。

【0064】ピリジン誘導体の中でも例えば特に、英国特許第GB-1,026,978号、英国特許第GB-1,153,196号に開示の2,5-ジアミノピリジン及び該化合物と酸との付加塩といった化合物を挙げることができる。

【0065】ピリミジン誘導体としては、例えば特に、ドイツ国特許第DE-2,359,399号、日本国特許第88-169,571号、日本国特許第91-333,495号に開示の2,4,5,6-テトラアミノピリミジン及び4-ヒドロキシ-2,5,6-トリーアミノピリミジン及びこれらの化合物の付加塩といった化合

物を挙げることができる。

【0066】ピラゾール化合物としては、特にドイツ国特許第DE-3,843,892号、ドイツ国特許第DE-4,133,957号、及び国際特許出願第WO-94/08970号に開示の4,5-ジアミノー1-メチルピラゾール、3,4-ジアミノピラゾール、4,5-ジアミノー1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、及びこら等の化合物の酸との付加塩といった化合物を挙げることができる。

【0067】本発明によれば、酸化染料前駆体は、組成物(A)の全重量に対して0.0005~12重量%で添加されることが好ましく、さらには、約0.005~6重量%で添加されることが好ましい。

【0068】本発明による染色プロセスに用いられるカップラとしては、酸化染料組成物に従来から用いられる化合物を挙げることができ、これらの化合物としては、メターフェニレンジアミン、メターアミノフェノール、メタジフェノール(レゾルシノール)、モノー又はポリヒドロキシナフタレン誘導体、セサモール及びその誘導体、例えばインドールカップラ、インドリンカップラ、ピリジンカップラといったヘテロ環化合物及びこれらの化合物の酸との付加塩を挙げることができる。

【0069】これらのカップラとしては具体的には例え ば、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β ーヒドロキシエチル)アミノー2ーメチルフェノール、 3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼ ン、1、3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロー1、3ージヒドロキシベンゼン、1ー(β-ヒ ドロキシエトキシ) -2, 4-ジアミノベンゼン、2-アミノー4ー (βーヒドロキシエチルアミノ) -1-メ トキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス (2, 4-ジアミノフェノキシ) プロパン、セサモ ール、αーナフトール、6ーヒドロキシインドール、4 ーヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチル インドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒ ドロキシ-4-メチルピリジン、1-H-3-メチルピ ラゾールー5ーオン、1ーフェニルー3ーメチルピラゾ ールー5-オン、及びこれらの化合物の酸との付加塩を 挙げることができる。

【0070】これらが添加される際には、これらのカップラは、組成物(A)の全重量に対して約0.0001~約10重量%で添加されることが好ましく、さらには約0.005~約5重量%で添加されることが好ましい。

【0071】概ね、着色性化合物すなわち酸化塩基とカップラと酸との付加塩は、塩酸塩、HBrとの塩、硫酸塩 (sulphates)、酒石酸塩、乳酸塩、酢酸塩から選択されることが好ましい。

【0072】上述した酸化染料前駆体及び随意に添加されるカップラに加えて、組成物(A)は、色合い及び艶

(光沢)を向上させるために直接染料を含んでいても良い。これらの直接染料としては、特にニトロ染料(nitrodyes)、アゾ染料、アントラキノン染料から選択されるものを挙げることができる。

【0073】組成物(A)及び又は組成物(B)はまた、欧州特許第EP-A-0,673,641号に開示の少なくとも1つのカチオン性又は両性置換基を有する置換ポリマーを含有していても良く、効果的に用いられるポリマーとしては、下記式(IV)に対応する繰り返し単位を有するフランス国特許第2,270,846号に製造され、かつ開示のポリ(第4アンモニウム)ポリマー、

【0074】 【化7】

$$\begin{array}{c|c} CH_{3} & CH_{3} \\ & & \\ & & \\ \hline \ \ \, \\ N^{+}-(CH_{2})_{3}-N^{+}-(CH_{2})_{6} \end{array} \hspace{0.5cm} (IV) \\ CI & CI_{3} & CH_{3} \end{array}$$

【0075】であって、特にその重量平均分子量がゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより9500~9900であるものが好ましい。

【0076】また、下記式(V)に対応する繰り返し単位を有するフランス国特許第2,270,846号に製造され、かつ開示のポリ(第4アンモニウム)ポリマ

【0077】 【化8】

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & C_2H_5 \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & &$$

【0078】であって、特にその重量平均分子量がグルパーミュエーションクロマトグラフィーにより約120 0であるものが好ましい。

【0079】組成物(A)のための染色に好適な媒質としては、主に水と随意に含まれる美容上許容可能な有機溶媒とを含有するものを挙げることができ、これらの有機溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、グリコール又はエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルといったグリコールエーテル、プロピレングリコール又はプロピレングリコールでノメチルエーテルといったプロピレングリコールのエーテル誘導体、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール及び例えばジエチレングリコールモノメチルエ

ーテル又はモノブチルエーテルといったジエチレングリコールアキルエーテルを組成物の全重量に対して約0.5~約20重量%、好ましくは、約2~約10重量%で含有するものを挙げることができる。

【0080】組成物(A)及び/又は組成物(B)はまた、美容分野において通常用いられる別の添加剤を有効量含有していても良い。これらの補助剤としては例えば、沈殿防止剤、特にシリコーンといったへアコンディショナー、防腐剤、真珠光沢剤等を挙げることができ、これらの他にも随意にアニオン性、ノニオン性又は両性界面活性剤及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0081】上述の染料組成物はまた、酸化防止剤を含有していても良い。これらの酸化防止剤としては、具体的には硫酸ナトリウム、チオグリコール酸(thioglycolicacid)、チオ乳酸、重炭酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸(dehydroascorbicacid)、ヒドロキノン、2ーメチルヒドロキノン、tertーブチルヒドロキノン、ホモゲンティシック酸(homogentisicacid)を挙げることができる。これらは、好適には、組成物の全重量に対して約0.05~約3.0重量%の割合で添加することができる。

【0082】言うまでもないことではあるが、当業者によれば上述の化合物と相補的な化合物を本発明による染料組成物の本来的な有効な特性に対して悪影響を与えす、又は実質的に悪影響を与えないように選択することも可能である。

【0083】組成物(B)については、酸化剤としては、過酸化水素、尿素パーオキサイド、アルカリ金属ブロメート又はフェリシアナイド、パーボレート(perborates)、パーカルボネート(percarbonetes)、パースルフェート(persulphates)といったパーアシッド(peracids)の塩を挙げることができる。これらのうちでも過酸化水素を用いることが特に好ましい。

【0084】組成物(B)は、過酸化水素水溶液を含有していることが有効であり、その力価(titre)は、約2.5~約40ボリューム(volume)の範囲とされていることが有効であり、特に約5~約20ボリュームとされていることが好適である。

【0085】組成物(A)と組成物(B)とが混合されてされ使用可能とされた組成物のpHは、概ね4~11とされていることが好ましく、特に6~10.5とされていることが好ましい。このpHは、ケラチンファイバの酸化染色分野において良く知られている酸性化剤又は塩基性化剤を用いて調節することができる。

【0086】上述した塩基性化剤としては、例えばアンモニア水溶液、アルカリ金属炭酸塩、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンといったアルカノールアミン及びそれらの誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、下記式(VI)の化合物【0087】

【化9】

 $R_{11}$  N-R-N  $R_{13}$  (VI)

【0088】 を挙げることができる。上式(V1)中、Rは、水酸基、又は $C_1\sim_4$ のアルキル基で置換されていても良いプロピレン残基であり、 $R_{11}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{14}$ は、同一でも異なっていても良い水素原子、又は $C_1\sim_4$ のアルキル基、 $C_1\sim_4$ のヒドロキシアルキル基である。

【0089】酸性化剤としては、例えば無機又は有機の 塩酸、オルト燐酸、酒石酸、クエン酸、乳酸等のカルボ ン酸又はスルホン酸が好適に用いられる。

【0090】本発明の染色プロセスは、使用時に即時に

組成物(A)及び組成物(B)を混合して製造される混合物を濡れた又は乾燥したケラチンファイバへと塗布し、約1分~約60分、より好ましくは10分~45分この混合物を作用させるように晒しておき、ファイバをリンスし、任意でファイバを洗浄して、シャンプー及び再度リンスして、ファイバを乾燥させることによるものである。

【0091】上述した詳細な説明は、本発明の制限する ものではなく、本発明に対して変更、変形例を提供する ことが可能である。したがって、後述する本発明の具体 例は、本発明を制限するものではない。

[0092]

【実施例】下記組成の酸化染料組成物を製造した。

月の染色プロセスは、使用時に即時に	
オキシエチレン化 (3) デシルアルコール	9 %
(oxyethylenated (3) decyl alchol)	
オレイルアルコール	6 %
オレイン酸	3 %
アルキルポリグリコシド(1.4)	6.9%
エチルアルコール	6.5%
エチレングリコールモノブチルエーテル	10%
4級化ラウリルヒドロキシエチルセルロース	
(クワトリソフトLM200として	
アメルコール社から販売)	0.2%
沈殿防止剤	q s
リデュース剤(reducing agent)	q s
芳香剤	q s
酸化防止剤	q s
20%アンモニア水溶液	10%
1, 3ージヒドロキシベンゼン	0.4%
3-アミノフェノール	0.074%
1 - (β - ヒドロキシエトキシ)	
-2, 4ージアミノベンゼンジヒドロクロリド	0.0094%
1, 3ージヒドロキシー2ーメチルベンゼン	0.15%
N, N' ーピス (βーヒドロキシエチル) ーN, N'	
ービス (4ーアミノフェニル)	
-1, 3ージアミノ-2-プロパノール	
テトラヒドロクロリド	0.1%
パラーフェニレンジアミン	0.63%
脱イオン水	q s 1 0 0 %

上述の染料組成物を使用時に20ボリュームの重量に相当する重量で過酸化水素溶液(6%)と混合した。

【0093】得られた混合物を白髪を90%含んだ実際

のグレーの頭髪の束に塗布し、30分放置した。この束をその後標準的なシャンプーで洗浄しリンスして再度リンスを行い乾燥させた。淡い栗色の色合いが得られた。

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

<u> </u>
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.